

**Family list**

1 application(s) for: JP2000109979

**1 SURFACE TREATMENT METHOD BY DC ARC DISCHARGE**

**PLASMA**

**Inventor:** OKUI TOKUJIRO

**Applicant:** OKUI TOKUJIRO

**EC:**

**IPC:** H05H1/24; C23C16/27; C23C16/50; (+5)

**Publication info:** JP2000109979 (A) — 2000-04-18

— Data supplied from the **esp@cenet** database —

## SURFACE TREATMENT METHOD BY DC ARC DISCHARGE PLASMA

**Publication number:** JP2000109979 (A)

**Publication date:** 2000-04-18

**Inventor(s):** OKUI TOKUJIRO

**Applicant(s):** OKUI TOKUJIRO

**Classification:**

- **international:** H05H1/24; C23C16/27; C23C16/50; H05H1/24; C23C16/26; C23C16/50; (IPC1-7): C23C16/50; H05H1/24

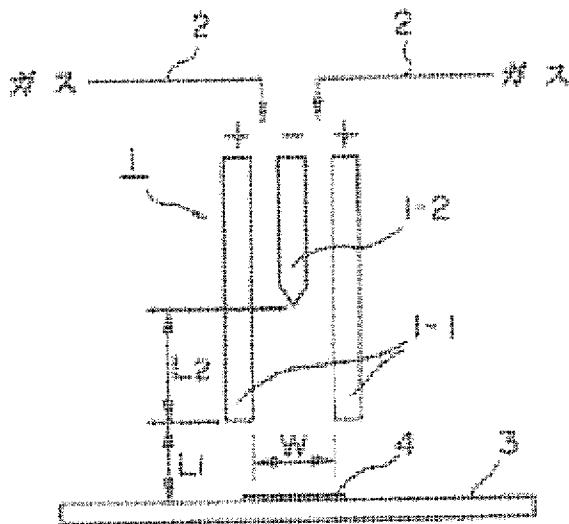
- **European:**

**Application number:** JP19980282521 19981005

**Priority number(s):** JP19980282521 19981005

### Abstract of JP 2000109979 (A)

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a surface treatment method of arc discharge plasma capable of treating only an objective region on a substrate and complying with an enlarged treatment area with a simple means. **SOLUTION:** In a method in which gas 2 for discharge and for treatment is supplied between two electrodes 1 to impress DC voltage, a surface treatment is conducted using the plasma with arc discharge generated between electrodes, the surface treatment is conducted by a method in which a plasma generating source is moved for a fixed substrate 3 or a method in which the plasma generating source is fixed and a substrate side is moved.



Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2000-109979  
(P2000-109979A)

(43)公開日 平成12年4月18日 (2000.4.18)

(51)Int.Cl.  
C 23 C 16/50  
H 05 H 1/24

識別記号

F I  
C 23 C 16/50  
H 05 H 1/24

テマコード\* (参考)  
4K030

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平10-282521

(22)出願日 平成10年10月5日 (1998.10.5)

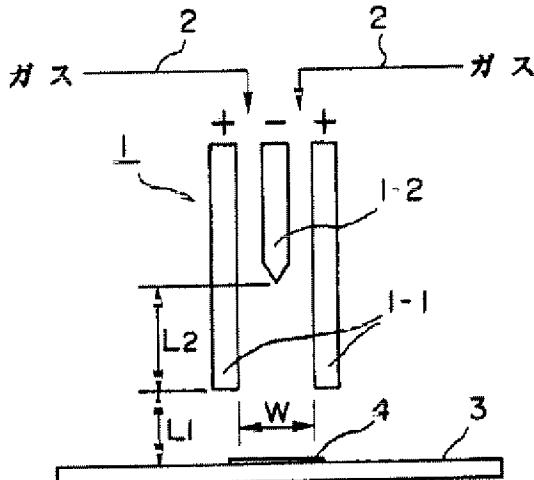
(71)出願人 000121545  
奥井 徳次郎  
大阪府豊中市新千里南町3丁目3番 C10  
-204号  
(72)発明者 奥井 徳次郎  
大阪府豊中市新千里南町3丁目3番 C-  
10-204号  
(74)代理人 100073900  
弁理士 押田 良久  
Fターム(参考) 4K030 AA03 AA04 AA06 AA10 AA11  
AA13 AA16 AA18 AA24 BA01  
BA08 BA18 BA28 BA29 BA37  
BA38 BB03 BB12 CA07 FA01  
GA12 GA14 KA16 KA30 KA41

(54)【発明の名称】 直流アーク放電プラズマによる表面処理方法

(57)【要約】

【課題】 基板上の目的とする領域のみに処理を施すことができる上、簡単な手段で処理面積の大面积化にも十分に対応できるアーク放電プラズマによる表面処理方法の提案。

【解決手段】 2つの電極間に放電用および処理用ガスを供給し直流電圧を印加することにより該電極間に発生するアーク放電によるプラズマを用いて表面処理する方法であって、固定された基板に対して前記プラズマ発生源を移動させる方式、または前記プラズマ発生源を固定し基板側を移動させる方式により表面処理することを特徴とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 2つの電極間に放電用および処理用ガスを供給し直流電圧を印加することにより該電極間に発生するアーク放電によるプラズマを用いて表面処理する方法であって、固定された基板に対して前記プラズマ発生源を移動させる方式、または前記プラズマ発生源を固定し基板側を移動させる方式により表面処理することを特徴とする直流アーク放電プラズマによる表面処理方法。

【請求項2】 前記プラズマ発生源を複数並設して表面処理することを特徴とする請求項1記載の直流アーク放電プラズマによる表面処理方法。

【請求項3】 前記プラズマ発生源または基板をプログラム制御で移動させることを特徴とする請求項1または2記載の直流アーク放電プラズマによる表面処理方法。

【請求項4】 前記基板とプラズマ発生源との相対位置を変化させるか、または複数のプラズマ発生源のうちいずれかを選択して通電することにより、任意の領域を表面処理することを特徴とする請求項1乃至3のうちいずれか1項記載の直流アーク放電プラズマによる表面処理方法。

【請求項5】 前記放電用および処理用ガスとして、 $\text{SiH}_4$ 、 $\text{SiCl}_4$ 、 $\text{Si}_2\text{Cl}_6$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{C}_3\text{H}_8$ 、 $\text{TEGa}$ 、 $\text{TiCl}_4$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{BF}_3$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{CF}_4$ 、 $\text{C}_2\text{F}_6$ 、 $\text{Cu}(\text{DPM})_2$ 、 $\text{PH}_3$ 、 $\text{C}_3\text{F}_8$ 、 $\text{C}_4\text{F}_8$ 、 $\text{F}_2$ 、 $\text{NF}_3$ 、 $\text{Ar}$ 、 $\text{He}$ 等のガスを用いたことを特徴とする請求項1乃至4のうちいずれか1項記載の直流アーク放電プラズマによる表面処理方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、プラズマを用いた固体表面処理技術に係り、より詳しくは2つの電極間に直流電圧を印加することによるアーク放電プラズマにより表面処理する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、プラズマを用いた固体表面処理技術（大面積アモルファスシリコン太陽電池の高速かつ連続製造技術等）としては、平行平板型の高周波グロー放電を用いたプラズマによる方法（プラズマCVD法）が採用されている。この方法は図9にその概要を示すごとく、真空排気可能な容器11内に互いに対向設置した一対の平行平板型の電極12、13間に、処理用ガスおよびその他のガスとの混合ガスを供給し該電極間に電源15にて高周波電圧を印加して電極間にプラズマ状態にすることにより、一部のガスを分解し、一方の電極13に取付けた基板16上に分解生成物を作用させて薄膜堆積、エッチング、表面改質等の効果を得る技術である。なお、14は電源15のインピーダンスとプラズマを伴った平行平板型の電極12、13のインピーダンスの整合を取るための整合器である。高周波電圧の周波数とし

ては、13.56MHzが広く用いられている。

【0003】上記のプラズマを用いた固体表面処理技術の特徴としては、以下に記載する3点があげられる。

①平行平板型の電極の面積を大きくすることにより容易に処理面積の大面積化が可能である。

②直流放電では基板や堆積物が絶縁物である場合に放電が維持されないのでに対し、高周波では基板や堆積物の導電性に依存しないこと。

③高周波電圧の周波数をより高周波にするか、もしくはパルスにすることにより処理品質が向上する場合がある（例えばアモルファスシリコン太陽電池の場合には光電変換効率が向上する等）。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記した従来の高周波グロー放電によるプラズマCVD法では、処理面積の大面積化を進めると電極の一辺の長さが用いる高周波の波長と同じとなり、電極面内における電界分布に不均一が発生し均一な処理が不可能となり、小面積の場合と同じ品質を確保できないという問題があった。特にこの問題は、高品質化が可能なより高い周波数やパルスを用いた際に顕著となり、処理面積の増大化には限界があった。

【0005】本発明は、このような従来の平行平板型の高周波グロー放電によるプラズマCVD法の大面積化における問題を解決するためになされたもので、基板上の目的とする領域のみに処理を施すことができる上、簡単な手段で処理面積の大面積化にも十分に対応できる直流アーク放電プラズマによる表面処理方法を提案しようとするものである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明に係る直流アーク放電プラズマによる表面処理方法は、2つの電極間に直流電圧を印加することにより電極間に発生するアーク放電によるプラズマを用いて表面処理する方法であって、固定された基板に対して前記プラズマ発生源を移動させる方式、または前記プラズマ発生源を固定し基板側を移動させる方式により表面処理することを特徴とするものである。また、前記プラズマ発生源を複数並設して表面処理したり、前記プラズマ発生源または基板をプログラム制御で移動させたり、前記基板とプラズマ発生源との相対位置を変化させたり、あるいは複数のプラズマ発生源のうちいずれかを選択して通電したりするものである。なお、前記放電用および処理用ガスとしては、 $\text{SiH}_4$ 、 $\text{SiCl}_4$ 、 $\text{Si}_2\text{Cl}_6$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{C}_3\text{H}_8$ 、 $\text{TEGa}$ 、 $\text{TiCl}_4$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{BF}_3$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{CF}_4$ 、 $\text{C}_2\text{F}_6$ 、 $\text{B}_2\text{H}_6$ 、 $\text{Cu}(\text{DPM})_2$ 、 $\text{PH}_3$ 、 $\text{C}_3\text{F}_8$ 、 $\text{C}_4\text{F}_8$ 、 $\text{F}_2$ 、 $\text{NF}_3$ 、 $\text{Ar}$ 、 $\text{He}$ 等

等のガスを用いることができる。

【0007】本発明における電極構造は、中空円筒とその中心軸とをそれぞれ電極とするのが好ましく、その円筒直径は1cm以下が好ましい。この導電性の中空円筒とその中心軸との間に直流電圧を印加し、円筒内に処理用ガスまたは他のガスとの混合ガスを導入することにより、電極間にアーカ放電によるプラズマが発生し、処理用ガスが分解されてその分解生成物が円筒の開口端より吹き出し、開口端と対向する基板に薄膜堆積、エッチング、表面改質等の作用をおよぼす。また、平行平板型の直流放電では基板が絶縁性であると放電が維持されないが、本発明では処理される基板に対して電極が独立しており、基板の導電率依存性はない。

#### 【0008】

【発明の実施の形態】図1は本発明に係る直流アーカ放電プラズマによる表面処理方法の基本構成を示す概略図、図2は本発明法における電極構造を例示したもので、(a)は陽極と陰極を対向配置させた電極を示す概略図、(b)は陰極と円筒形の陽極とを組合せた電極を示す概略図、(c)は(b)に示す構造の電極を複数配置して構成した電極を示す、(d)は陰極と多段の円筒形陽極とからなる電極を示す概略図、(e)は陽極と陰極を対向配置させた電極を多段に配置して構成した電極を示す概略図、図3はフレキシブルポリマー基板に対する表面処理方法の一例を示す概略図、図4はシート状の基板上に広幅の表面処理を施す方法の一例を示す概略図、図5は図2(c)に示す複数配置構成の電極を間隔配置して三層の薄膜を連続して作成する方法の一例を示す概略図、図6は基板上の任意の領域に表面処理を施す方法の一例を示す概略図、図7(a)(b)はそれぞれ基板上に微結晶薄膜を作成する方法を例示した概略図、図8はフレキシブルポリマー基板上に太陽電池を形成する方法の一例を示す概略図であり、1は電極、1-1は陽極、1-2は陰極、2は放電用および処理用ガス、3は基板、4は領域、Wはノズルの開口径、L<sub>1</sub>はノズル先端と基板との距離、L<sub>2</sub>は陰極の先端と陽極先端との距離、3-1はフレキシブルポリマー基板、3-2はシート状の基板である。

【0009】図1において、陽極1-1と陰極1-2間に隙間に放電用および処理用ガス2を供給すると、基板3の領域4に処理用ガスの性質によって決まる処理が施される。この場合、領域4の直径はノズルの開口径Wと、ノズル先端と基板との距離L<sub>1</sub>によって決まる。また、陰極の先端と陽極先端との距離L<sub>2</sub>は、領域4へのプラズマ照射に伴う加熱の効果を制御する際に変化させる。この距離L<sub>2</sub>を大きくすると加熱効果が抑制され、小さくすると加熱効果が促進される。すなわち、電極電圧として直流を用いた微小プラズマ源を用いると、基板上の目的とする領域に処理を施すことができる。

【0010】次に、図2(a)は電極を横配置した例

で、陽極1-1と陰極1-2を対向配置して構成した電極1に高電圧を印加し、その片方の端面から陽極1-1と陰極1-2間に隙間にArガスを流してプラズマ状態にし、プラズマ中の反応活性な化学種をもう片方の端面のノズルから基板3に照射することにより、基板3上のプラズマ照射部のみの表面改質を行うことができる。

(b)は電極を縦配置した例で、陰極1-2と中空円筒形の陽極1-1間に高電圧を印加し、陰極1-2と中空円筒形の陽極1-1との間に、例えばCF<sub>4</sub>、C<sub>3</sub>F<sub>8</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>、C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>、F<sub>2</sub>、NF<sub>3</sub>等を流してプラズマ状態にし、反応活性な化学種を中空円筒の出口から例えばSi基板3上に照射することにより、Si基板3上のプラズマ照射部のみをエッチングすることができる。また(c)に示すように、複数の電極1を一列に連ね、O<sub>2</sub>を放電ガスとして用いることにより、対向する基板3上に線状処理を施すことができる。さらに、

(d)のように陰極1-2と多段の中空円筒形陽極1-1とからなる電極1を用いた場合、あるいは(e)のように陽極1-1と陰極(1-2)を対向配置させた電極1を多段に配置して構成した場合には、各段のバイアス電圧を制御することにより、出口から放出されるプラズマの形状を制御し処理を施す基板3表面にプラズマが直接さらされる程度の制御を行うことができる。

【0011】図3はロールRで搬送されるフレキシブルポリマー基板3-1に対して、図2(c)に示す構造の電極1を用い、Arプラズマを照射することにより、ロールに巻かれたフレキシブルポリマー基板3-1の表面を所定の幅にわたって連続して表面改質することができる。

【0012】図4はシート状の基板3-2に連続して薄膜堆積等の表面処理を施す方法を例示したもので、この場合は基板3-2の上方に電極1を一列に並設し、基板3-2を前記電極列と直角な方向に移動させることにより、該基板3-2上にとぎれることなく連続して薄膜堆積等の表面処理を施すことができる。この場合、電極1の電子密度を従来の平行平板型プラズマ源より高密度プラズマとすることができるので、高い処理速度が得られる。さらに、従来の高周波を用いるプラズマ源では、電極の一列の長さが長くなると波長の影響により列内で不均一が生じるが、直流放電を用いる本発明ではその影響が全くない。

【0013】図5はロールRで搬送されるフレキシブルポリマー基板3-1の上方に多層膜を成膜する方法を例示したもので、この場合は図4に示す一列に並設した電極1を搬送方向に所望の間隔を置いて例えば3列設置し、それぞれの電極列にSiH<sub>4</sub>/PH<sub>3</sub>混合気体、SiH<sub>4</sub>、SiH<sub>4</sub>/B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>混合気体を用いたプラズマを発生させることにより、p型、i型、n型の三層のSi薄膜構造をとぎれることなく連続して成膜することができる。

【0014】図6は単一電極による任意形状領域の処理方法を例示したもので、電極1および基板3はそれぞれ水平移動機構および垂直移動機構により、幅方向、長さ方向および高さ方向に移動可能となっている。したがって、この方式の場合は電極1および基板3の水平移動機構により基板3上の任意の領域に表面処理を施すことができる。また、電極1および基板3の垂直移動機構により表面処理の程度、すなわち薄膜であれば堆積速度または膜厚を、エッチングであればエッチングレートまたはエッチング深さを制御することができる。この方法における電極および基板はプログラム制御により移動させる。

【0015】図7(a) (b)はそれぞれ図2(a) (b)に示す電極を用い、放電ガスH<sub>2</sub>に対して反応性ガスSiH<sub>4</sub>またはSiF<sub>4</sub>を導入し、プラズマ中で生成された原子状Hによって反応性ガスを分解し、多量のHラジカルの寄与により300°C以下の低温で微結晶Si薄膜をシート状の基板3-2上に堆積させる方法である。この方法によれば、400°C以上の基板温度を用いることにより多結晶シリコン薄膜を体積させることができる。また、400°C以上の超耐熱性を有するフレキシブルポリマー基板を用い、連続成膜方式を用いることによりフレキシブルポリマー基板上に多結晶シリコン薄膜を連続で大面積成膜できる。

【0016】また、図8に示すごとく上記フレキシブルポリマー基板3-1上への多結晶シリコンを用いたp層、i層、n層の連続堆積に、透明電極形成過程、金属電極形成過程、ラミネート加工工程を加えることにより、フレキシブルポリマー基板3-1上に多結晶シリコン太陽電池を高効率で形成することができる。

【0017】この他、以下に記載する処理を施すことが可能である。

(1) プラズマ源にガスとしてTiCl<sub>4</sub>とN<sub>2</sub>やNH<sub>3</sub>を用い、プラズマ源自身および照射する対象をコンピュータ制御によりX、Y、X軸制御することにより、任意形状の対象に対してTiNコーティングを施す。

(2) トレイに並べた多数の切削バイトに対し、ガスとしてH<sub>2</sub>希釈のCH<sub>4</sub>を用いることにより、ダイヤモンドコーティングを連続して大量処理する。

(3) 電極を2列配列し、前列にArやHeのプラズマ源を設け、基板表面の密着性を向上させ、後列に原料としてCu(DPM)<sub>2</sub>等のCu含有ガス原料を用いた銅薄膜形成プラズマを設けることにより、密着性の高いプリント基板を大面積、高速、連続で形成する。

(4) 電極と中空の円筒を交互に円柱状に束ね、中空円筒にはTEGaを流し、放電円筒にはN<sub>2</sub>を流すことにより、高密度N<sub>2</sub>プラズマ中で生成されたN原子がTEGaと反応し基板上にGaNを形成する。また、大気圧放電が可能であるため、成長スピードが早いことが期待され、パルク成長も可能と予測される。

(5) (4)において、すべてを放電円筒とし、放電ガスとしてSiCl<sub>4</sub>、Si<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>等のSi含有ガスと、CH<sub>4</sub>やC<sub>3</sub>H<sub>8</sub>等のC含有ガスを用いる円筒を交互に円柱状に束ねることにより、基板上にSiCを成長させる。

#### 【0018】

【発明の効果】以上説明したことと、本発明によれば、2つの電極間に直流電圧を印加することにより電極間に発生するアーク放電によるプラズマを用いたことにより、電子密度の向上により従来の平行平板型の直流放電方式に比べ高い処理速度が得られ、また薄膜堆積の場合には、成膜を行う容器内の不純物が膜中に混入するスピードに対して成膜元素の堆積スピードが相対的に向上するため、最終的に得られる薄膜内での不純物密度が低減され、品質向上がはかられる。さらに、多数の円筒形電極を連続して並べることにより、大面積化処理を容易に行うことができるとともに、高品質の大面積成膜を確保することができる。またこのときも、高周波を用いること前記円筒列の長さが波長に近づくと平行平板と同様の影響が現れるのに対し、直流を用いたことによりその影響を回避できる。また、本発明法では大面積化と同時に基板とノズルとの相対位置を変化させたり、ノズルをON、OFF制御したりすることにより任意の領域に薄膜堆積が可能となる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る直流アーク放電プラズマによる表面処理方法の基本構成を示す概略図である。

【図2】本発明法における電極構造を例示したもので、(a)は陽極と陰極を対向配置させた電極を示す概略図、(b)は陰極と円筒形の陽極とを組合せた電極を示す概略図、(c)は(b)に示す構造の電極を複数配置して構成した電極を示す概略図、(d)は陰極と多段の円筒形陽極とからなる電極を示す概略図、(e)は陽極と陰極を対向配置させた電極を多段に配置して構成した電極を示す概略図である。

【図3】フレキシブルポリマー基板に対する表面処理方法の一例を示す概略図である。

【図4】シート状の基板上に広幅の表面処理を施す方法の一例を示す概略図である。

【図5】図2(c)に示す複数配置構成の電極を間隔配置して三層の薄膜を連続して作成する方法の一例を示す概略図である。

【図6】基板上の任意の領域に表面処理を施す方法の一例を示す概略図である。

【図7】基板上に微結晶薄膜を作成する方法を例示したもので、(a)は図2(a)に示す電極を用いた場合の概略図、(b)は図2(b)に示す電極を用いた場合の概略図である。

【図8】フレキシブルポリマー基板上に太陽電池を形成する方法の一例を示す概略図である。

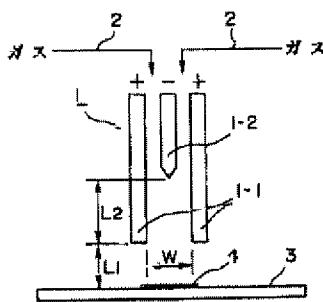
【図9】平行平板型の高周波グロー放電を用いたプラズマによる従来の方法（プラズマCVD法）を示す概略図である。

【符号の説明】

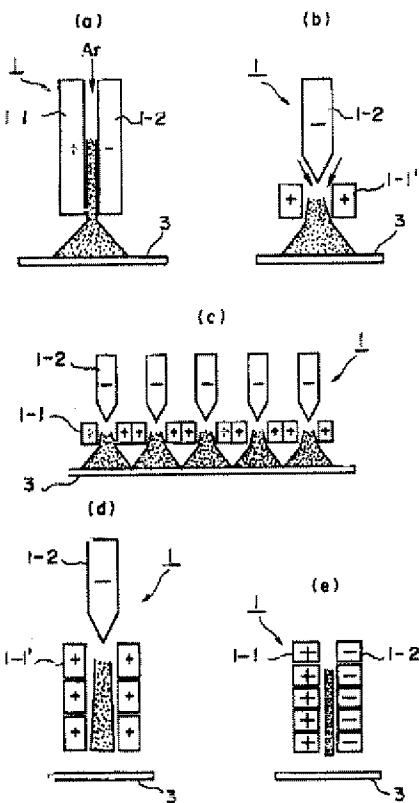
- 1 電極
- 1-1 陽極
- 1-2 陰極
- 2 放電用および処理用ガス

- 3 基板
- 4 領域
- W ノズルの開口径
- L1 ノズル先端と基板との距離
- L2 陰極の先端と陽極先端との距離
- 3-1 フレキシブルポリマー基板
- 3-2 シート状の基板

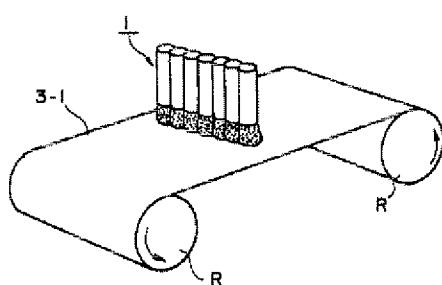
【図1】



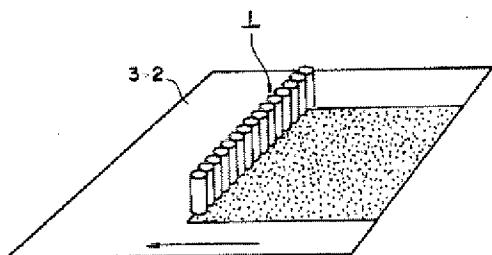
【図2】



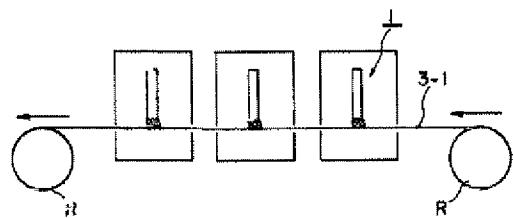
【図3】



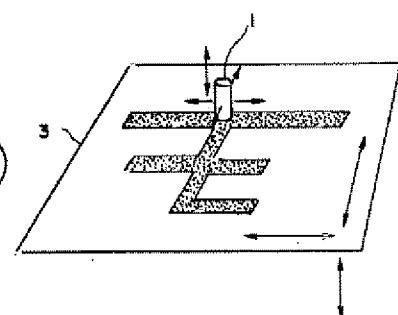
【図4】



【図5】

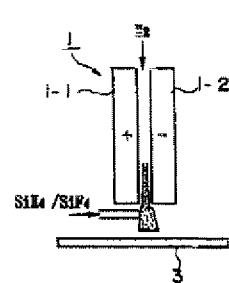


【図7】

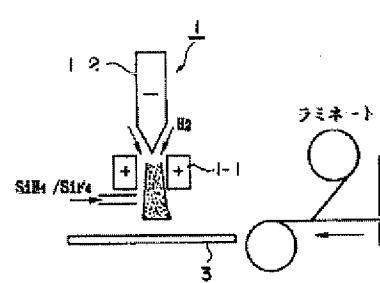


【図6】

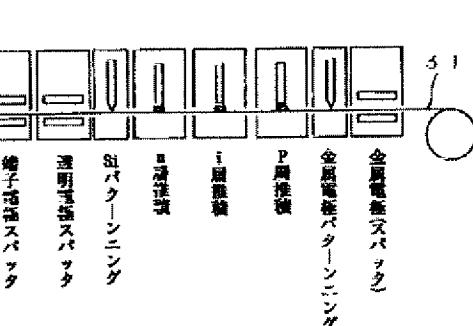
(a)



(b)



【図8】



【図9】

